



TITLE:

パルプ製造中間規模試験に就いて

AUTHOR(S):

堀尾, 正雄

CITATION:

堀尾, 正雄. パルプ製造中間規模試験に就いて. 京都大学化学研究所報告
1950, 23: 1-6

ISSUE DATE:

1950-12-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/74209>

RIGHT:

綜 報

1. パルプ製造中間規模試験に就いて*

堀 尾 正 雄

Project of Study on the Manufacture of Pulp on Semi-Commercial Scale¹⁾

Masao Horio

(Horio Laboratory)

A number of studies on pulp and its associates, done by us hitherto on laboratory scale, are going to be tested on semi-commercial scale by a pilot plant which is now under construction at the Institute for Chemical Research, Kyoto University. Of various important subjects to be tested, we will explain this time "The Manufacture of Dissolving pulp by Sulfate Process".

A series of our researches on this subject²⁾ revealed that the normal bleached sulfate fibers show very peculiar character when subjected to the viscose process. In spite of the very high alpha cellulose content, they could not be converted into usable viscose, since individual fibers are dissolved very poorly in alkaline liquor even if they were elaborately xanthated. Many photomicrographical investigations concerning the course of dissolution could reveal that the primary lamella, or possibly the outer layer of the secondary lamella also prevented the complete dissolution of xanthated fibers (ref. Fig.1).

The treatment of fibers with caustic soda solution 5% in strength enhanced the solubility of fibers. It could be ascertained that 95% of the extracted substances was pentosan, and the microstructure of fibers was altered by this caustic treatment (ref. Fig. 2, 3, 4 and 5).

In order to remove pentosan before cooking, we treated the chips preliminarily with dilute sulfuric acid. This pre-treatment, as had been expected, was very effective to improve the dissolving property of the sulfate pulp resulted.

To simplify the process we further modified the process, and cooked the

* 昭和25年10月4日化学研究所常会講演要旨

- 1) Based on the material presented before the 44th Monthly Meeting of the Institute at Takatsuki, October 4, 1950.
- 2) M.Horio and Y.Fukuda, J. Soc. Chem. Ind., Japan, **46**, 1088, 1090, 1092, (1943), **47**, 127 (1944). Jap. Patent 157,964 (Application Aug. 6, 1942, Issued Jul. 27, 1943)

chips with water before subjecting them to the normal sulfate cooking. By the action of several organic acids such as acetic and formic acid which were extracted by hot water, the medium became acidic enough to hydrolyse the harmful pentosan. The possibility of the re-use of the pre-cooked liquor was also recognized.

The pulp thus obtained has very high alpha cellulose content, 95% or higher, and possesses many other excellent properties of dissolving pulp. This process has a general availability and can be applied to pine, larch and hardwoods, to which the sulfite cooking is unsuitable or unavailable.

今回当研究所にパルプ製造中間規模設備が設置され近く運転を開始しようとする時に当りパルプ工業の事情を概説し、併せてこの設備に依つて行ふ可く予定している数多の研究の中一題を選んで説明したいと思う。

パルプ工業の発展は我國経済及び文化の興隆と密接に関係している。我國だけでなく東洋市場は紙に窮迫している。しかも東洋でパルプを製造出来るのは本邦だけであり、我國パルプ工業の興隆は極めて大きい意義を有している。

パルプは更に人絹及びスフの原料として重要性を擔つている。我國の人絹及びスフは各地から非常な要望を受けている。従つて人絹及びスフの増産は内政的な意義が大きいだけではなく輸出産業として國家經濟に寄與する所極めて大きく、綿業と共に第一番に復元を急がれ着々其の実を結び戦前の隆盛に近づきつゝあるが、斯工業の將來に対して最も重要なのはパルプの自給である。

パルプの不足は我國だけではない。パルプは今世界共通の不足物資となつてゐる。我國自身の手で生産能力を確保しておかない限り今後自由な輸入は望めないであろうし、パルプを輸入する製紙、人絹及びスフ工業はその意義の大半を喪失してしまう。従つて我國製紙及び化学纖維工業が興隆するか否かは一つにパルプの自給に成功するか否かに係つてゐる。

今次の戦争に依つて樺太及び朝鮮を喪失したことはパルプ工業にとつて大きい打撃であることは否めない。戦前及び戦後の林野面積及びパルプ生産能力は次表の如くである。

戦前及び戦後の林野面積及びパルプ生産能力

	林 野 面 積 (1,000町歩)	全土に對する 林野面積 の比率(%)	木材蓄積量 (百万石)	パルプ生産能力 (1,000トン/年)		
				紙 パ ル プ	人絹パルプ	合 計
戦前(昭和16年)	45,855	74	8,220	1,250	452	1,802
戦後(昭和24年)	23,840	62	6,660	681	213	894
保 有 率 (%)	52	—	81	55	47	50

概観して林野面積及びパルプ生産能力は大體半減したが木材の保有率はそれに比べて大變

大きい。併し上記の様な資源及び能力の喪失を見て將來を杞憂する人々も少なくないと思う。結論として私は、森林並びに生産の科学的及び經營的措置が宜しきを得たならば、この様な危惧が消滅するだけでなく、我國のパルプ工業が戦前以上に有望なものとなり得ることを信じ、またかくある可くすることが此の方面の事に携る我々の責務であると考えている。また事実業界の絶大な努力の結果として戦後の生産は飛躍的に向上し、固定能力も増加し非常な活況を呈していることは慶賀に耐えない。しかし今後の發展を想うとき、更に考慮し解決せねばならない点が大変多い。それ等に就いて若干述べることにしよう。

資 源

従來パルプ材として最も愛好されたのは唐檜（エゾマツ）及び樺（トマツ）等の所謂北洋材で、樺太産の木材が主として用いられ、昭和13年頃は本邦全パルプ材の70%は樺太材で、残りは北海道及び朝鮮材であつた。樺太材の過伐はその蓄積を減じ終戦時に恐らく5億石に過ぎなかつたであらう。一方眼を轉すれば北海道に於ける北洋材は7億石以上に達している。またパルプ材として考慮されなかつた潤葉樹は北海道だけで13億石を保有し、その中でパルプ材として利用可能なものは5億石を下らない。また内地には約10億石の松があり、尚潤葉樹も極めて多く、第一番にパルプ材の対象となるブナの蓄積量は6億石以上である。また落葉松はその蓄積量1億石以下であるが造林の容易なことと、生長の迅速な点で今後パルプ材として大いに着目されねばならない。尚輸入材としては南方ラワン材が考慮され、また木材以外の資源として稻藁及び麦藁の利用も無視することの出来ない重要なものである。この様な見地に基いて我々は、問題を上に述べた資源だけに限定し10數年來深く利用の研究を行いそれ等は逐次に発表して來た。今回の中間規模試験は上記資源の利用に関する個々の問題を半工業的に再検討して工業化の資料として貢獻しようと希うものである。

硫酸塩パルプ

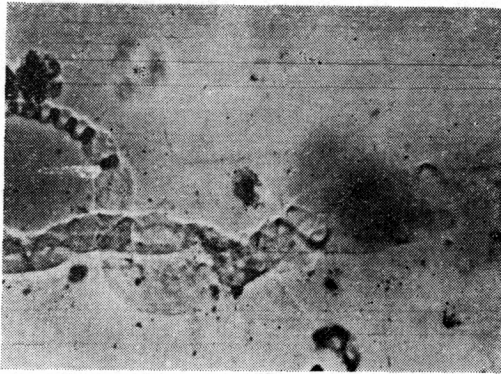
工業的パルプ製造法として亞硫酸法（Sulfite process）と硫酸塩法（Sulfate process）とがある。我國のパルプ工業は由來前者を偏重し、全化学パルプの95%は亞硫酸パルプである。米國では既に二十數年前亞硫酸法の偏重を廃し、南部地方の莫大量の松を利用するため硫酸塩法の發展を促がし、1949年に於ける米國硫酸塩パルプの生産量は600万トンであるのに対し、亞硫酸パルプは300万トンに過ぎない。松の利用に対するこの対策がなかつたとすれば米國のパルプ工業は今日の隆盛を見なかつたことは必定である。

亞硫酸法は北洋材の処理に対しては極めて適切な方法であると言える。しかしこれは心材を有する松及び落葉松に対しては好適とは言えない。樺太の北洋材が使われなくなると共に本邦のパルプ材は赤松に移向し、現在本邦パルプ材の55%は赤松で、北洋材は40%である。而して潤葉樹ブナは僅か2%を占めるに過ぎない。而してこれ等の樹は殆んど總て亞硫酸法

で処理されているが、赤松の場合木材重量の10~20% (心材) は蒸解されず所謂ノット (煮粕) として価値少いものとなる。また落葉松に至つては亜硫酸法では蒸煮されないためにパルプ資源から除外されている。而してブナに於ては亜硫酸パルプから得られる紙の強度が劣ること等のために極く僅かしか利用されていない。若し硫酸塩法を採用すればこれ等の木は殆んどノットを残すことなく蒸解され、高い収率で容易にパルプが得られ、潤葉樹からでも強い紙が得られる。また硫酸塩パルプの漂白も多段漂白の技術を用いれば解決される。そうすれば松、落葉松、潤葉樹が有効に利用され、少くとも製紙パルプの問題は資源のより合理的な利用と相俟つて前途が展開される。此の意味で私が本邦の硫酸塩パルプ工業の発展を希つたことは実に久しい。

人絹パルプ

硫酸塩法を用いると北洋材以外の樹木がよく利用されてパルプ資源を大変豊富なものとするが、次に硫酸塩法で人絹パルプを製造する問題が残る。硫酸塩パルプを漂白すると化学分析数値の上からは、普通の人絹用亜硫酸パルプよりも遙かに優れたものが得られる。しかしこゝに意外なことは、之をヴァイスコースの製造工程に附すると、亜硫酸パルプと全く異つた挙動を示し、ザントゲン化された繊維はアルカリに充分溶解しない。第1図はザントゲン化された硫酸塩パルプ繊維の水中に於ける状態である。繊維組織は完全に解体されず完全溶解が起らない。此の原因は硫酸塩パルプ中に含有されているペントザン等のヘミセルローズ



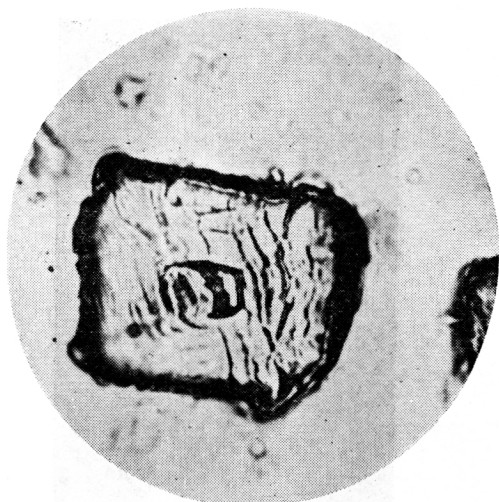
第 1 図

漂白硫酸塩パルプ繊維をザントゲン化して水で處理しても完全な溶解が起らない。繊維の外皮が完全な溶解を阻止している様に見える。

Fig. 1. Incomplete dissolution of a xanthated sulfate fiber. The primary lamella and the outer layer of the secondary lamella seem to hinder the dissolution of the fiber.

とそれを含む繊維の特別な微細構造に帰すべきことが分つて來た。今1例としてこの繊維を5%苛性ソーダ液で処理すると、ヘミセルローズの大部が溶解する。溶解した物質を分析に附するとその90%以上はペントザンであることが確認された。この抽出と平行して繊維の微細構造に可成りの変化の起つていることは次の数葉の写真から分るであろう。

第2図及び第3図は硫酸塩パルプ及びそれを5%苛性ソーダで処理したものの横断面をヘマトキシリンで染色したものである。未処理の漂白硫酸塩パルプ繊維はその表面及び内部が強く染色されていることが分る。然るに5%の苛性ソーダで処理した繊維では最早染色が起らない。非纖維素物質の除去と同時に微細構造が変化していることが分る。

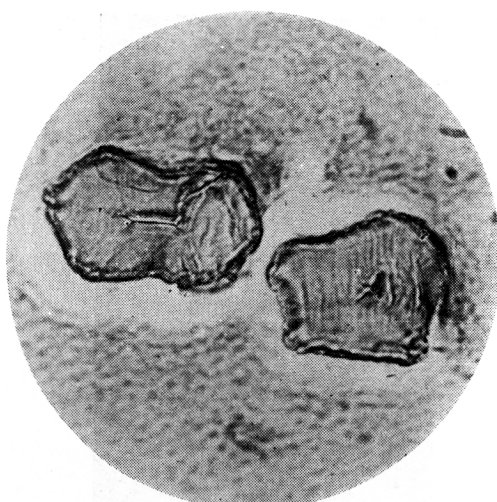


第 2 図

普通の漂白硫酸塩パルプ繊維の横断面をヘマトキシリンで染色したもの。外皮及び内層の非繊維素物質が強く染つている。

Fig. 2. Cross section of bleached sulfate fibers stained by hematoxylin. (Iron mordant staining method according to Heidenhein.)

The dark stain at the outer layer may possibly be due to the occurrence of non-cellulose substances.



第 3 図

第 2 図と同一の繊維を 5%NaOH で処理したものの横断面を第 2 図の場合と同様にヘマトキシリンで染色を行つたが、この図から分る様に染色が起らない。

Fig. 3. Bleached sulfate fibers were treated with sodium hydroxide solution 5% in strength.

The cross sections of such fibers were stained by hematoxylin in the same manner as in the foregoing case, but no marked staining is seen, as shown in this figure.

第 4 図はヘミセルローズを殆んど失つていない木材繊維の暗視野顕微鏡写真で、第 5 図はそれを 5%苛性ソーダで処理したものの暗視野顕微鏡写真である。アルカリ処理のために繊維が多孔質となり化学反応が起り易くなつてることがよく理解される。

此の様に硫酸塩パルプを 5%苛性ソーダで処理すると微細構造が著しく変わるがそれと平行してザントゲン化された繊維が水に可溶性となることを認めた。

パルプを 5%の苛性ソーダで洗ふ事は工業的には有利ではない。ペントザンの除去と繊維の多孔質化を実現するには原理的にヘミセルローズの酸加水分解を利用した方が有利である。そこで次には木材チップを予め極めて稀薄な硫酸と共に加熱した後硫酸塩蒸解に附することを試みた。その結果、予期に一致して大変易溶性のパルプが得られた。その後硫酸を用いずチップを水で蒸解しても水溶性ヘミセルローズが除去されると共に木材から出る有機酸（主として醋酸と蟻酸）のためにヘミセルローズが加水分解することを確認した。この処理を行つた後硫酸塩蒸解に附すると同様に易溶性のパルプが得られた。しかもパルプの收率は悪くなく、且つ漂白パルプの α 繊維素量は 95% 以上と言ふ極めて優れた性質を持つて居た。かく



第 4 図

ヘミセルローズの除去されていない繊維の暗視野顕微鏡図

Fig. 4 Photomicrograph of a holocellulose fiber of beech observed by dark field illumination.



第 5 図

第4図の繊維をアルカリで処理してペントザンを除いた繊維の暗視野顕微鏡写真。多孔質になっていることがよく分る。

Fig. 5. Holocellulose fibers were treated by sodium hydroxide solution 5% in strength. The photomicrograph of such fibers shown numerous tiny bright spots which indicate the porous structure of fibers.

して硫酸塩法によつて化学繊維用パルプ製造の道が拓かれた。終戦後知つた所によると1945年に独逸で私達と類似の方法が工業的に採用されていた様である。また米國の著名のパルプ会社では、恐らく我々と同一の方法だと思はれるが、硫酸塩人絹パルプの製造計画が樹てられ1950年中には日産300トンの工場が建設されると言われている。これ等の情報は我々を刺戟する所大きいものがある。此の新しい方法に関する研究に於ては我々の方が可成り先んじていたことは明らかである。此の新しいプロセスの工業化のために尙重要な資料を得、本邦に於ける工業的發展に資することもこの中間試験工場の大きい使命の一つである。

終りにこの中間設備は日本化学繊維協会、パルプ及び紙協会からの資金の援助によつて行われたもので茲に両協会に対し深甚の謝意を表する。特にこの計画は前所長喜多源逸先生並びに日本化学繊維協会会長久村清太氏の御斡旋によつて初めて実現し得たことを記して衷心より謝意を申上げる。またこの設備の計画に技術的に援助下さつたパルプ及紙技術協会に厚く御礼申上げる。なお建設に絶大の努力を傾注された福田博士、高濱君に感謝し、併せて本文の研究を行つた福田博士始め多数の研究者に深謝する。 (昭和25年11月10日受理)